

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/083795 A1

(51) 国際特許分類: H01L 29/78, 21/336, 29/58, 21/28

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002488

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 1 日 (01.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 勝 (SASAKI, Masaru) [JP/JP]; 〒6600891 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 東京エレクトロン株式会社内 Hyogo

(JP). 壁 義郎 (KABE, Yoshiro) [JP/JP]; 〒6600891 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 東京エレクトロン株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 須山 佐一 (SUYAMA, Saichi); 〒1010046 東京都千代田区神田多町 2 丁目 1 番地 神田東山ビル Tokyo (JP).

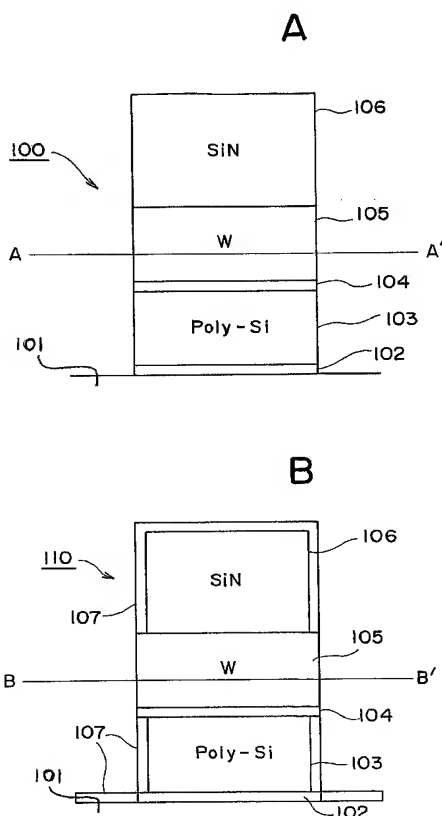
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE AND PLASMA OXIDATION METHOD

(54) 発明の名称: 半導体装置の製造方法及びプラズマ酸化処理方法



(57) Abstract: A polysilicon electrode layer (103) (a first electrode layer) is formed by forming a polysilicon film on a gate oxide film (102) on a silicon wafer (101). A tungsten layer (105) (a second electrode layer) is formed on this polysilicon electrode layer (103). In addition, a barrier layer (104) is formed on the polysilicon electrode layer (103) before the formation of the tungsten layer (105). Etching is then conducted using a silicon nitride layer (106) as the etching mask. Next, an oxide insulating film (107) is formed on an exposed surface of the polysilicon layer (103) by plasma oxidation wherein a process gas containing oxygen gas and hydrogen gas is used at a process temperature not less than 300°C. With this method, a selective oxidation of the polysilicon electrode layer (103) can be carried out without oxidizing the tungsten layer (105).

(57) 要約: シリコンウエハ 101 上のゲート酸化膜 102 上に、ポリシリコンを成膜して、ポリシリコン電極層 103 (第一電極層) を形成する。このポリシリコン電極層 103 上に、タングステン層 105 (第二電極層) を形成する。なお、タングステン層 105 を形成する前に、予め導電性のバリア層 104 をポリシリコン電極層 103 の上に形成しておく。その後、窒化シリコン層 106 をエッチングマスクとして、エッチング処理を行う。そして、剥き出しとなったポリシリコン層 103 の露出面に、酸素ガスと水素ガスとを含む処理ガスを用い処理温度を 300°C 以上としたプラズマ酸化処理により、酸化絶縁膜 107 を形成する。これにより、タングステン層 105 を酸化させずに、ポリシリコン電極層 103 に対して選択的な酸化処理を行うことができる。

WO 2005/083795 A1



SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 半導体装置の製造方法及びプラズマ酸化処理方法

## 5 技術分野

本発明は、プラズマを用いて半導体基板を処理する半導体装置の製造方法及びプラズマ酸化処理方法に関する。

## 背景技術

- 10 近年、トランジスタの高速化、デバイススケールダウンなどのために、ゲート酸化膜などが超薄膜化されてきている。トランジスタのゲートは、一般に、ウェル、ゲート絶縁膜、ゲート電極の順に形成される。ゲート電極形成後には、ゲート電極の側面に対してウェットエッチング処理を
- 15 圧を印加すると、この剥き出し部分で電界集中が生じ、リーク電流増大などの不良となる。このため、通常は、ゲート電極の露出部分に絶縁膜が形成される。

- ゲート電極としては、ポリシリコンが通常用いられているが、ポリシリコンのシート抵抗が高いため、抵抗値の低い金属が積層される。積層
- 20 される金属は、シリコン酸化膜やシリコン自体との密着性、加工性を考慮してタングステンなどの高融点金属あるいは、そのシリサイドが選択される。エッチングによって露出したゲート電極側面に絶縁膜を形成する際には、800℃以上の高温で熱酸化処理するのが一般的である。

- しかしながら、タングステンは約300℃で急速に酸化するため、
- 25 ゲート電極に対して熱酸化処理を行うと、タングステン層の抵抗値が上昇する。その結果、ゲート電極としての抵抗値が上がってしまう。また、

タングステンとポリシリコンとが反応し、拡散防止層の窒化タングステン（WN）を拡散して比抵抗が上昇してしまうこともある。

また、熱酸化処理自体は、比較的長い時間を必要とする。このため、スループットを上げて生産性を向上させる妨げにもなる。

- 5      熱酸化処理以外の酸化膜の形成方法としては、例えば、特開平 1 1 - 2 9 3 4 7 0 号公報に記載されているように、プラズマを用いて酸化膜を形成する方法が提案されている。この方法は、処理室内にシリコン含有ガスおよび酸素含有ガスを導入してこれらガスのプラズマを生成し、基板にシリコン酸化膜を堆積して成膜するシリコン酸化膜の成膜方法に
- 10    おいて、前記シリコン含有ガスおよび酸素含有ガス以外に、水素ガスを処理室内に導入して、処理室内に水素を含有するプラズマを生成する。これにより、熱酸化膜に匹敵する良好な膜質を得ることができるとされている。

- 15    タングステンには酸化を防ぐため、300℃以下でのプロセスが好ましいが、シリコンへの酸化膜形成においては、より高温のほうが、優れた膜質が得られる点、酸化レートが高い点、パターンの粗密により生じる酸化レートの差が小さくなる等において、好適な条件といえる。

#### 発明の開示

- 20    本発明は、タングステン又はタングステンシリサイド層を酸化させずに、ポリシリコン等の他の層に対して選択的な酸化処理を、より高温で行うことが可能な半導体装置の製造方法及びプラズマ酸化処理方法を提供することを目的とする。

- 25    本発明の 1 つの態様は、半導体基板上に、タングステンを主成分とする膜と、このタングステンを主成分とする膜とは異なる成分の膜とを形成することによって所定の半導体装置を製造する方法において、前記半

導体基板上に、前記タングステンを主成分とする膜とは異なる成分の膜からなる第 1 の層を形成する工程と、前記半導体基板上に、タングステンを主成分とする膜からなる第 2 の層を形成する工程と、酸素ガスと水素ガスとを含む処理ガスを用い、処理温度を 300℃以上としたプラズマ処理により、前記第 1 の層の露出面に酸化膜を形成する工程とを含むことを特徴とする。

また、本発明の他の態様は、タングステンを主成分とする膜と、このタングステンを主成分とする膜とは異なる成分の膜とが形成された半導体基板の、前記タングステンを主成分とする膜とは異なる成分の膜をプラズマ酸化処理する方法であって、酸素ガスと水素ガスとを含む処理ガスを用い、処理温度を 300℃以上としたプラズマ処理により、前記タングステンを主成分とする膜とは異なる成分の膜の露出面に酸化膜を形成することを特徴とする。

本発明はトランジスタのゲート電極形成に適用でき、ゲート電極側面をプラズマ酸化処理する。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係るプラズマ処理装置の構成の一例を示す概略図（断面図）。

図 2 は、本発明によりゲート電極に、選択的に酸化膜が形成される様子を模式的に示す図であり、（a）はプラズマ酸化処理前であり、（b）はプラズマ酸化処理後の状態を示す。

図 3 は、積層ゲート電極側面に酸化膜を形成したゲート電極の様子を模式的に示す図であり、（a）はプラズマ酸化処理によるもの、（b）は比較のために示された高温での酸化によるものを示す。

図 4 は、タングステン層の酸化が、プラズマ酸化処理によりどのよう

に変化したかを示しているグラフであり、（a）はプラズマ処理をする前の酸素ラインプロファイルの状態、（b）はプラズマ処理後の酸素ラインプロファイルの状態を示す。

図5は、水素ガスを導入する場合とその流量を変化させた場合に、タングステンがどの程度酸化されるかを示すグラフ。

図6は、プラズマ酸化により形成される、シリコンの酸化膜厚と、タングステンの酸化膜厚が、水素ガスと酸素ガスの流量比に応じて変化する様子を示すグラフ。

図7は、タングステン及び酸化タングステンを示すピークが、処理温度によってどのように変化するかを示すグラフ。

図8は、シリコン酸化膜をプラズマ酸化処理により6nm形成する場合の、処理温度を変化させたときの、酸化レート及び必要な処理時間を示すグラフ。

## 15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の詳細を、実施の形態について図面を参照して説明する。

図1は、本発明の一実施形態に係るプラズマ処理装置10の概略構成の例を示すものである。プラズマ処理装置10は、被処理基板としてのシリコンウエハWを保持する基板保持台12が備えられた処理容器11を有する。処理容器11内の気体（ガス）は、排気ポート11Aおよび11Bから図示されない排気ポンプを介して排気される。なお、基板保持台12は、シリコンウエハWを加熱するヒータ機能を有している。基板保持台12の周囲には、アルミニウムからなるガスバッフル板（仕切り板）26が配置されている。ガスバッフル板26の上面には石英カバー28が設けられている。

処理容器11の装置上方には、基板保持台12上のシリコンウエハW

に対応して開口部が設けられている。この開口部は、石英や $Al_2O_3$ からなる誘電体板13により塞がれている。誘電体板13の上部（処理容器11の外側）には、平面アンテナ14が配置されている。この平面アンテナ14には、導波管から供給された電磁波が透過するための複数のスロットが形成されている。平面アンテナ14の更に上部（外側）には、波長短縮板15と導波管18が配置されている。波長短縮板15の上部を覆うように、冷却プレート16が処理容器11の外側に配置されている。冷却プレート16の内部には、冷媒が流れる冷媒路16aが設けられている。

- 10 処理容器11の内部側壁には、プラズマ処理の際にガスを導入するためのガス供給口22が設けられている。このガス供給口22は、導入されるガス毎に設けられていても良い。この場合、図示されていないマスフローコントローラが流量調整手段として供給口ごとに設けられている。一方、導入されるガスが予め混合されて送られ、供給口22は一つのノズルとなっても良い。この場合も図示されないが、導入されるガスの流量調整は、混合段階に流量調整弁などで為される。また、処理容器11の内壁の内側には、容器全体を囲むように冷媒流路24が形成されている。

- 20 プラズマ処理装置10には、プラズマを励起するための数ギガヘルツの電磁波を発生する図示されない電磁波発生器が備えられている。この電磁波発生器で発生したマイクロ波が、導波管18を伝播し処理容器11に導入される。

- 25 半導体装置のゲート電極を形成する際には、まず、シリコンウエハにウエル領域を形成する。そのシリコンウエハ上に、プラズマ酸化処理または熱酸化処理により、ゲート酸化膜を形成する。その後、CVDによりポリシリコンを成膜する。ゲート電極の抵抗を下げる目的で、ポリシ

リコンより比抵抗の小さい高融点電極材料をポリシリコン上に積層して積層ゲート電極とする。この高融点電極材料としては、例えば、タングステンを用いることができる。ゲート電極の側面に対してはウェットエッチング処理が施される。

- 5      剥き出しとなった積層ゲート電極側面及び下部は、そのままだと、電界集中によりリーク電流の増大等の不良を引き起こす。そこで、本発明においては、ゲート電極の側面及び下部にプラズマ処理により絶縁膜を形成する。すなわち、ゲート絶縁膜の側面がエッチングされたシリコンウエハWをプラズマ処理装置10の処理容器11中にセットする。その後、排気ポート11A, 11Bを介して処理容器11内部の空気の排気が行われ、処理容器11の内部が所定の処理圧に設定される。次に、ガス供給口22から、不活性ガスと酸素ガスと水素ガスが供給される。

- 15      一方、電磁波発生器で発生された数GHzの周波数のマイクロ波は、導波管18を通して処理容器11に供給される。平面アンテナ14、誘電体板13を介して、このマイクロ波が処理容器11中に導入される。このマイクロ波によりプラズマが励起され、ラジカルが生成される。処理容器11内でのマイクロ波励起によって生成された高密度プラズマは、シリコンウエハWに酸化膜を形成させる。

- 20      上述したように、タングステンは約300℃、WSiについては、400℃を超えると急速に酸化が始まる。本実施形態においては、酸素ガスと同時に水素ガスを導入することによって、雰囲気の還元性をコントロールし、300℃以上においてもタングステンの酸化を防ぎつつシリコンのみを選択的に酸化させることが可能である。

- 25      なお、タングステン以外の他の高融点電極材料についても同様である。  
(実施例)

以下、本発明の実施例について、半導体装置のMOSトランジスタに



形成されるゲート電極を例にとって説明する。

図 2 は、本発明の実施例においてゲート電極に、選択的に酸化膜が形成される様子を模式的に示すものである。図 2 (a) は、エッチング後のゲート電極 100 を示している。101 はシリコンウエハ W である。

- 5   シリコンウエハ 101 には、 $P^+$  又は  $N^+$  がドーピングされウェル領域が形成されている。シリコンウエハ 101 上には、熱酸化処理により、ゲート酸化膜 102 が形成されている。ゲート酸化膜 102 上には、CVD によりポリシリコンを成膜して、ポリシリコン電極層 103 (第一電極層) が形成される。ゲート電極 100 の比抵抗を下げるために、高
- 10   融点電極材料として、例えばタングステン層 105 (第二電極層) をポリシリコン上にスパッタリングにより形成する。なお、タングステン層 105 を形成する前に、その界面のシリサイド化を防止するために、予め導電性のバリア層 104 をポリシリコン電極層 103 の上に形成しておく。この例では、窒化タングステンをバリア層 104 に用いている。
- 15   タングステン層 105 の上に最上層には、エッチングマスクを兼ねた窒化シリコン層 106 を形成する。

- その後、窒化シリコン層 106 をエッチングマスクとして、エッチング処理を行い、ゲート電極 100 を形成する。この時、ゲート酸化膜 102 (絶縁膜) がエッチングされ、ゲート電極 100 の側面及び下部は、
- 20   剥き出しとなる。

- 剥き出しとなったゲート電極 100 の側面及び下部には、プラズマ処理装置 10 により、プラズマ酸化処理が行われる。これにより、酸化絶縁膜 107 が、シリコンウエハ 101、ポリシリコン層 103、窒化シリコン層 106 の表面に選択的に形成され、図 2 (b) に示されるようなゲート電極 110 となる。このとき、タングステン層 105 及びバリア層 104 には、酸化膜は形成されない。
- 25

なお、タングステン層 105 に代えて、他の高融点電極材料、例えば、モリブデン、タンタル、チタン、それらのシリサイド、合金等を採用することができる。

図 3 (a) には、本実施例におけるプラズマ処理により、MOS トランジスタのゲート電極側面に酸化膜を形成したゲート電極 110 を示す。この積層されたゲート電極は、ポリシリコン層 103 から窒化シリコン層 106 まだが 250 nm の厚さである。このときのシリコン基板温度は 250℃ で、処理時間は 50 秒である。図 3 (b) には、比較のために酸素ガスのみによる熱酸化によるものを示す。このときのシリコン基板温度は 400℃、処理時間は 110 秒である。この図で明らかなように、酸素ガスのみによる熱酸化では処理温度が高いためにタングステンが飛散（欠落）してしまっていることが分かる。タングステン飛散により基板が汚染されている可能性もある。本実施例においては、シリコン基板温度 500℃ での酸化でも、このような現象はみられない。

図 4 の (a)、(b) は、タングステン層 105 の酸化が、プラズマ酸化処理によりどのように変化したかを示している。500℃ でのプラズマ酸化処理を、処理時間 50 秒行った。酸素のラインプロファイルは、EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) によって測定される。図 4 (a) は、プラズマ処理をする前の酸素ラインプロファイルの状態を示している。図 2 (a) の A-A' 断面に沿ってタングステン層 105 を観測している。また図 4 (b) は、プラズマ処理後の酸素ラインプロファイルの状態を示している。図 2 (b) の B-B' 断面に沿って同様にタングステン層 105 を観測している。縦軸は、酸素の量に比例した発光強度を示す。横軸は、A-A' 断面又は B-B' 断面部分の長さを規格化した数値により表している。これらの結果より、タングステン層 105 の酸化膜は、プラズマ酸化処理の前後では、ほとんど変化して

おらず、タングステン層 105 の酸化が極めて微少であることがわかる。

本実施例に基づく半導体装置のゲート電極において、プラズマ酸化処理前後のポリシリコン層 103 側面の酸化膜厚を TEM により観察した。その結果、エッチング処理したウェット洗浄後のゲート電極側面の酸化膜厚が約 2.0 nm なのに対し、プラズマ酸化処理後のゲート電極側面の酸化膜厚は、約 3.3 nm であった。すなわち、本実施例によれば、ポリシリコン層に酸化膜がしっかりと選択的に形成される。

上記の結果から、本実施例により、ポリシリコン層には選択的に酸化膜が形成され、タングステン層には酸化膜が追加的に形成されないことが分かる。また、時間と処理温度等の条件により、酸化膜の生成をコントロールすることができる。

剥き出しとなった MOS トランジスタのゲート電極 100 の側面に前記のプラズマ処理装置 10 により、プラズマ酸化処理する際に水素ガスを加える。こうすると、ラジカル酸化処理時に還元雰囲気形成され、タングステンを酸化せずにポリシリコンだけをより酸化させる選択性が向上する。

図 5 は、水素ガスを導入する場合とその流量を変化させた場合に、タングステンがどの程度酸化されたかを XPS 装置による表面分析で示している。縦軸は W と  $WO_3$  のピーク強度であり、横軸は結合強度を示す。図中①、②、③はそれぞれ水素ガスを 30, 20, 10 sccm の流量で導入した場合を示す。比較のため④にアルゴンと酸素のみの場合、⑤に W の未処理（酸化処理）の場合を示す。①、②、③、④は、Si 基板上の酸化膜厚が同じで 3 nm である。この結果から分かるように、タングステンのピークである 31 ~ 34 付近の強度は、水素ガス流量が多いほど高い。一方で、酸化タングステンのピークである 35 ~ 39 付近の強度は、④や⑤の水素ガスの無い処理方法で為されたものほど高い。こ

れにより、水素ガスを入れて酸素ガスとの流量比において水素ガスが多いほどタングステンが酸化し難いことが分かる。

図 6 は、水素ガスと酸素ガスの流量比を変化させ、シリコン酸化膜と、酸化タングステン膜の形成膜厚を測定した結果を示している。縦軸は同一の処理時間で形成されたシリコン酸化膜及び、酸化タングステン膜の膜厚を示しており、横軸に水素ガス流量／酸素ガス流量の比を示している。シリコンの酸化レートは水素ガスの比が 1 ～ 2 に最大になることを示し、タングステンについては、水素ガスを導入することによって酸化膜厚は減少し、流量比が 2 以上では、酸化タングステンがほとんど形成されないことがわかる。なお、この例における処理時の基板温度は 250℃で酸素ガス流量が 100 SCCM、圧力は 6.7 Pa、プラズマへの供給パワーは 2.2 KWである。

図 5、6 より、水素ガスを導入することにより、タングステンの酸化を抑制することができ、酸素ガスとの流量比を制御することにより、シリコンのみの選択的な酸化を制御できていることが分かる。タングステンの酸化抑制として、好ましいガス流量比としては 1.5 以上、より好ましくは 2 以上であり、シリコンの酸化レートより好ましいガス流量比としては、0.5 以上かつ 4 以下である。これらから、水素ガス流量／酸素ガス流量の比は、1.5 以上とすることが好ましく、2 以上かつ 4 以下とすることが更に好ましい。

図 7 は、シリコン基板上で 8 nm 酸化させる処理を、温度を振って行ったときに、タングステンがどの程度酸化されたかを、図 5 同様 XPS 装置による表面分析で示している。このときの Ar / H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> 流量は 1000 / 200 / 100 SCCM であり、圧力は 8.0 Pa、プラズマへの供給パワーは 2.2 kW である。この結果から分かるように、タングステンが酸化された WO<sub>3</sub> のピーク強度は、曲線 A で示す As -

デポ(depo)時が最も高く、水素ガスと酸素ガスを導入したプラズマ処理によって、デポ時やデポ後に表面が自然酸化されて形成された酸化タングステンが、還元されていることが分かる。なお、同図において、曲線 B は温度が 250℃、曲線 C は温度が 300℃、曲線 D は温度が 350℃、曲線 E は温度が 400℃、曲線 F は温度が 600℃の場合を示している。本発明では、タングステンが急激に酸化される温度である 300℃以上、600℃においてもタングステンの酸化は進んでいないことがわかる。

図 8 は、シリコン基板を 6 nm 酸化するときの、基板温度に対するシリコンの酸化レート及び酸化時間をプロットしたものを示している。この例における処理時のガス流量は  $A r / H_2 / O_2$  は、1000/200/100 SCCM、圧力は 6.7 Pa、プラズマへの供給パワーは 2.2 KW である。同図に示されるとおり、基板温度 250℃の処理に対して、500℃の処理は約 2 倍の酸化速度を有しており、同じ酸化量が必要な場合、高温ほど処理時間が短くて済むことが分かる。また、前述したとおり、シリコンへの酸化膜形成においては、より高温のほうが、優れた膜質が得られ、パターンの粗密により生じる酸化レートの差が小さくなる。このため、処理温度は、300℃以上とすることが好ましい。

以上、本発明の実施形態及び実施例について幾つかの例に基づいて説明したが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではなく、特許請求の範囲の示された技術的思想の範疇において変更可能なものである。例えば、ゲート電極は、ポリシリコンとタングステンを積層したものについて説明しているが、タングステン、他の高融点電極材料またはそれらのシリサイドだけからなる単層でもよい。また、トランジスタのゲート電極以外にも適用可能であり、タングステン層以外のメタル層への酸化を抑制しつつシリコンを含む層、例えばポリシリコン等の層を選

択的に酸化させる必要のある種々の半導体製造に適用可能である。

以上説明したように、プラズマ処理によってゲート電極等の表面を酸化処理するため、タングステン又はタングステンシリサイド層を酸化させずに、ポリシリコン等の他の層を選択的に酸化することが可能となる。

5

#### 産業上の利用可能性

本発明に係る半導体装置の製造方法及びプラズマ酸化処理方法は、半導体装置の製造を行う半導体製造産業等において使用することが可能である。したがって、産業上の利用可能性を有する。

## 請 求 の 範 囲

1. 半導体基板上に、タングステンを主成分とする膜と、このタングステンを主成分とする膜とは異なる成分の膜とを形成することによって所  
5 定の半導体装置を製造する方法において、  
前記半導体基板上に、前記タングステンを主成分とする膜とは異なる成分の膜からなる第1の層を形成する工程と、  
前記半導体基板上に、タングステンを主成分とする膜からなる第2の層を形成する工程と、
- 10 酸素ガスと水素ガスとを含む処理ガスを用い、処理温度を300℃以上としたプラズマ処理により、前記第1の層の露出面に酸化膜を形成する工程と  
を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。
2. 前記半導体装置はトランジスタであり、前記第1の層及び第2の層  
15 によってゲート電極が形成されることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。
3. 前記第2の層は、タングステン層又はタングステンシリサイド層であることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体装置の製造方法。
4. 前記第1の層は、シリコン層であることを特徴とする請求項1～3  
20 いずれか1項記載の半導体装置の製造方法。
5. 前記処理ガスの酸素ガスに対する水素ガスの流量比（水素ガス流量／酸素ガス流量）を1.5以上とすることを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載の半導体装置の製造方法。
6. 前記処理ガスの酸素ガスに対する水素ガスの流量比（水素ガス流量  
25 ／酸素ガス流量）を2以上4以下とすることを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載の半導体装置の製造方法。

7. タングステンを主成分とする膜と、このタングステンを主成分とする膜とは異なる成分の膜とが形成された半導体基板の、前記タングステンを主成分とする膜とは異なる成分の膜をプラズマ酸化処理する方法であって、

- 5 酸素ガスと水素ガスとを含む処理ガスを用い、処理温度を300℃以上としたプラズマ処理により、前記タングステンを主成分とする膜とは異なる成分の膜の露出面に酸化膜を形成することを特徴とするプラズマ酸化処理方法。

- 10 8. 前記処理ガスの酸素ガスに対する水素ガスの流量比（水素ガス流量／酸素ガス流量）を1.5以上とすることを特徴とする請求項7記載のプラズマ酸化処理方法。

9. 前記処理ガスの酸素ガスに対する水素ガスの流量比（水素ガス流量／酸素ガス流量）を2以上4以下とすることを特徴とする請求項7記載のプラズマ酸化処理方法。



FIG. 1

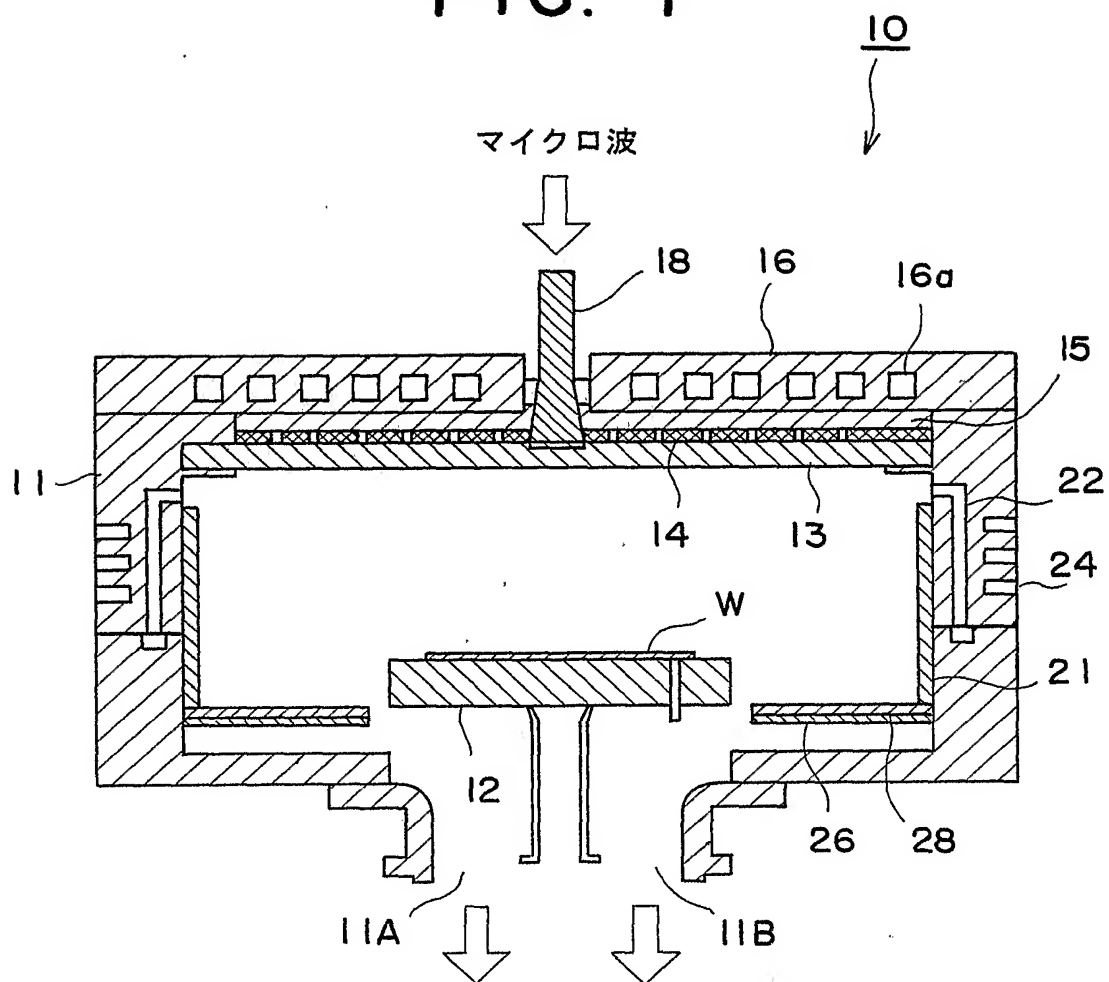


FIG. 2A

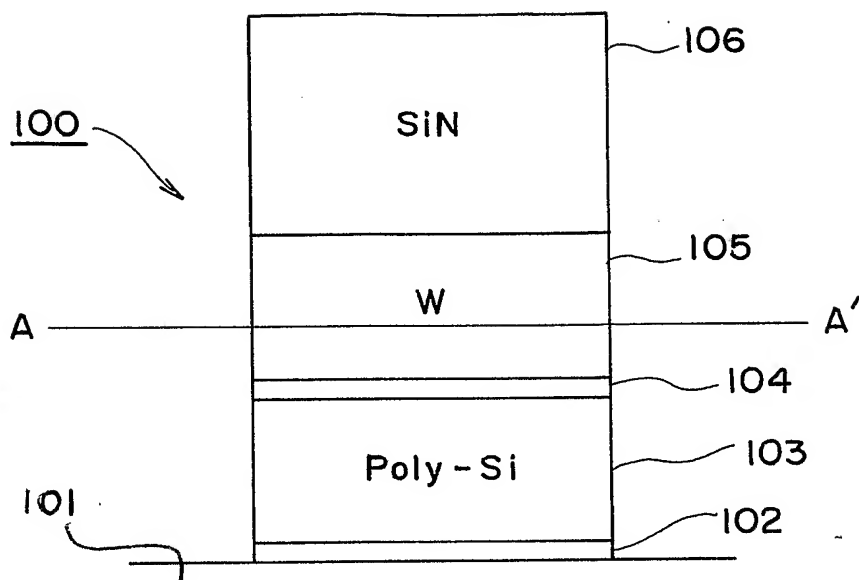


FIG. 2B

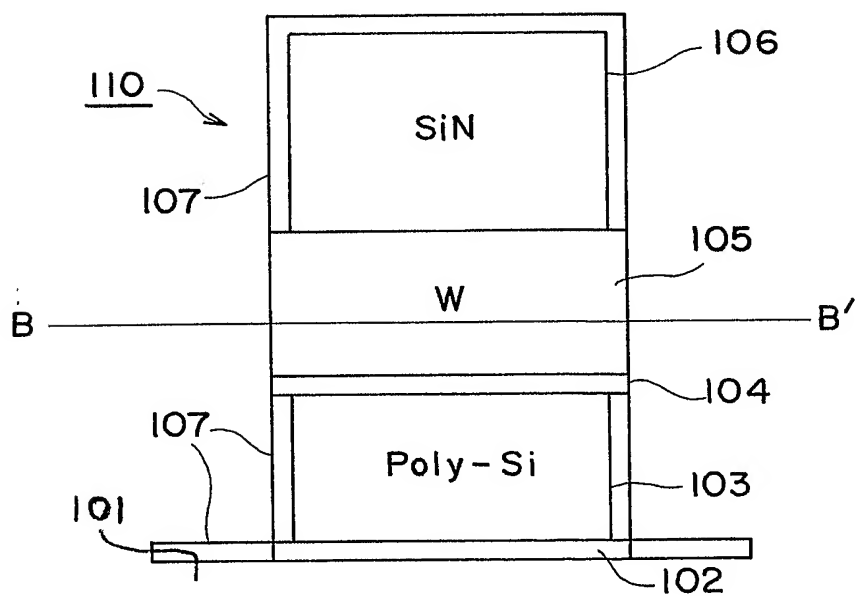


FIG. 3A

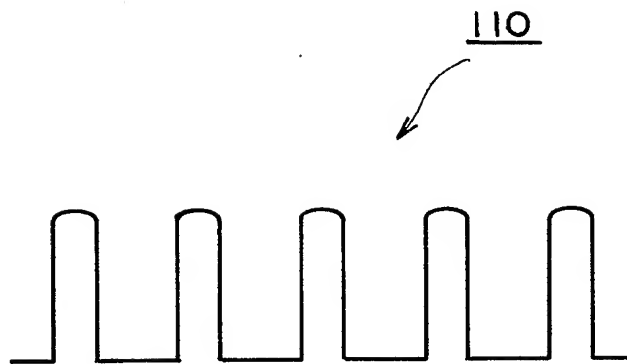


FIG. 3B

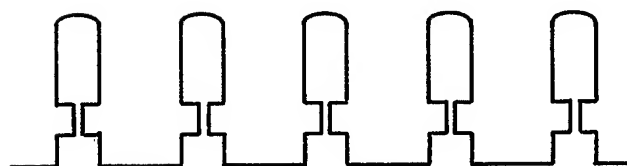


FIG. 4A

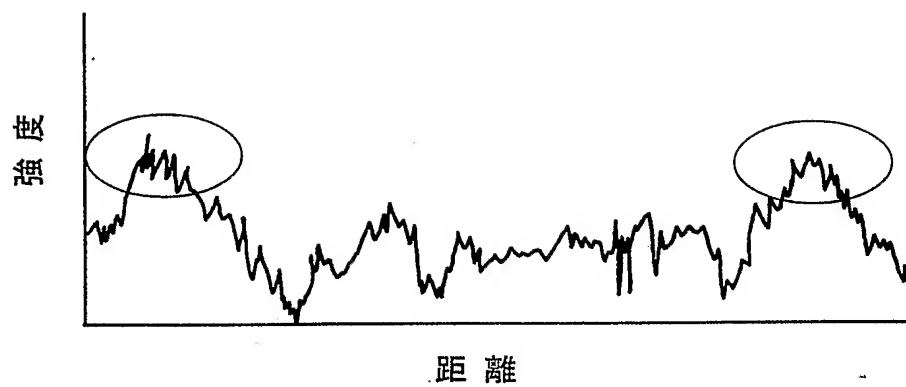


FIG. 4B

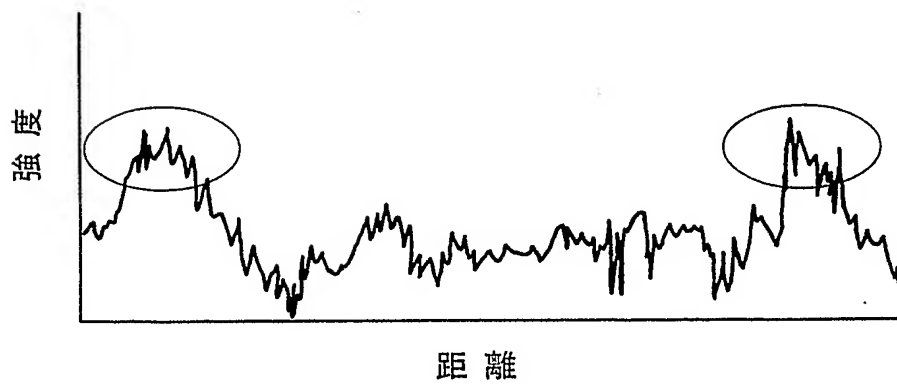


FIG. 5

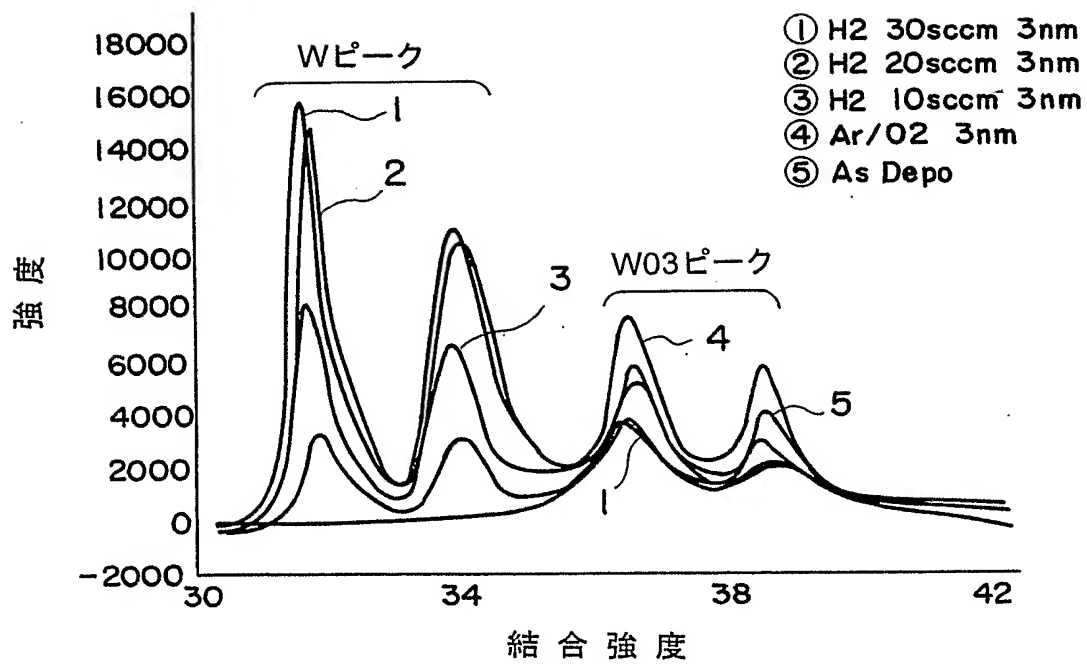


FIG. 6

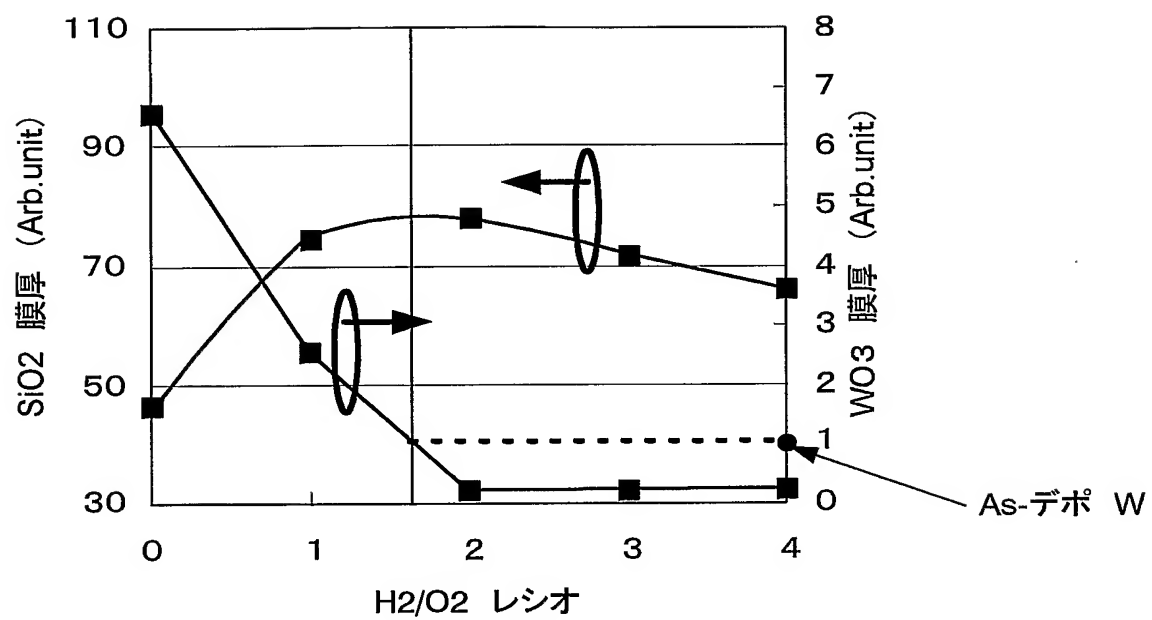


FIG. 7

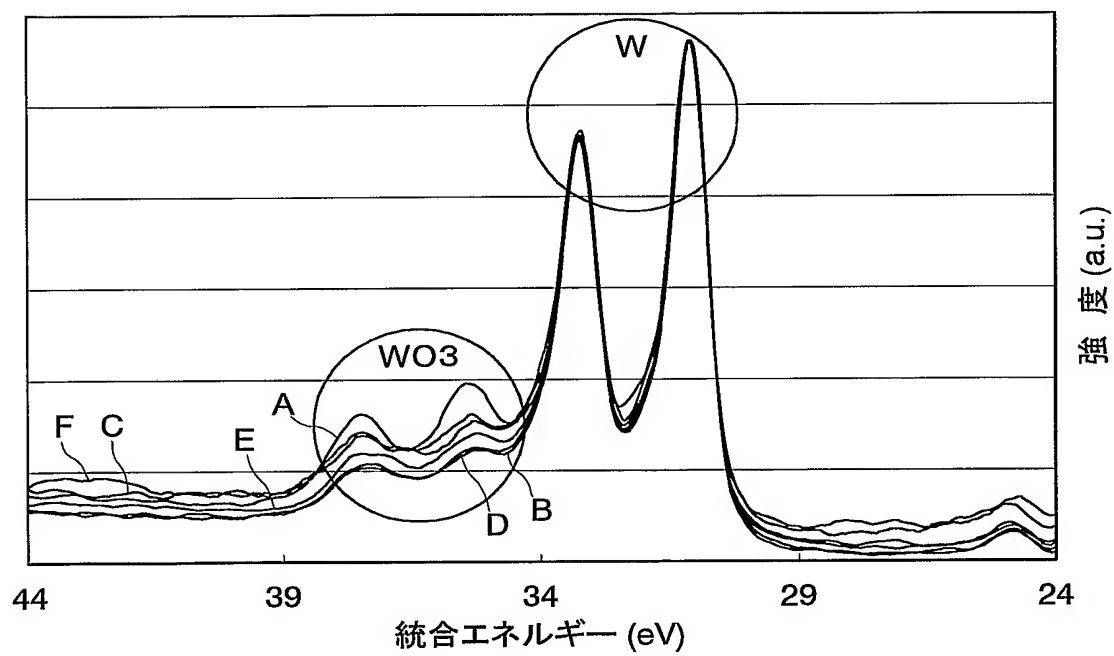
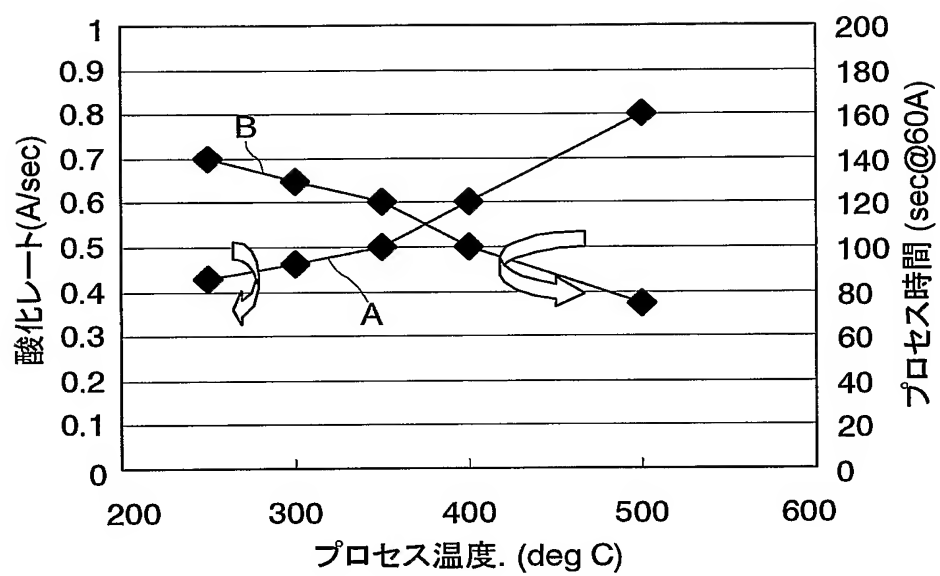


FIG. 8





FEL0404-PCT

4/5

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)) 氏名(姓名)	本国際出願 に関し、 東京エレクトロン株式会社 は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1(i)	開示の種類:	その他: 学会発表
VIII-5-1(ii)	開示の日付:	2003年 08月 30日 (30. 08. 2003)
VIII-5-1(iii)	開示の名称:	講演予稿集
VIII-5-1(iv)	開示の場所:	福岡大学
VIII-5-1(v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002488

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L29/78, H01L21/336, H01L29/58, H01L21/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L29/78, H01L21/336, H01L29/58, H01L21/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-332245 A (Sony Corp.),	1, 2
Y	30 November, 2000 (30.11.00), Full text (Family: none)	1, 2
Y	JP 8-102534 A (Toshiba Corp.), 16 April, 1996 (16.04.96), Full text (Family: none)	1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May, 2004 (21.05.04)

Date of mailing of the international search report

08 June, 2004 (08.06.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/002488

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Although the feature common to claims 1-9 is considered to be the technical feature stated in claim 7, this common feature is not novel since it is disclosed in JP 2000-332245 A (Sony Corp.), 30 November, 2000 (30.11.00), the full text. Consequently, the common technical feature is not a special technical feature, since the above-mentioned common feature makes no contribution over the prior art. It is then considered that there exists no special technical feature so linking a group of inventions recited in claims 1-9 as to form a single general inventive concept. Therefore, it is obvious that the group of inventions of claims 1-9 do not satisfy the requirement of unity of invention. (Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 2

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002488

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Next, the number of groups of invention recited in the claims of the international application so linked as to form a single general inventive concept, namely, the number of inventions will be examined. The technical feature stated in claim 1 cannot be a special technical feature since it is disclosed in the above-mentioned prior art document. Consequently, the international application contains seven inventions: the invention of claims [1, 2]; the invention of claim [3]; the invention of claim [4]; the invention of claim [5]; the invention of claim [6]; the invention of claims [7, 8]; and the invention of claim [9].

<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int.Cl <sup>7</sup> H01L29/78, H01L21/336, H01L29/58, H01L21/28		
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl <sup>7</sup> H01L29/78, H01L21/336, H01L29/58, H01L21/28		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報      1922-1996年 日本国公開実用新案公報      1971-2004年 日本国登録実用新案公報      1994-2004年 日本国実用新案登録公報      1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
<b>C. 関連すると認められる文献</b>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-332245 A(ソニー株式会社) 2000. 11. 30 全文(ファミリーなし)	1, 2 1, 2
Y	JP 8-102534 A(株式会社東芝) 1996. 04. 16 全文(ファミリーなし)	1, 2
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日      21. 05. 2004		国際調査報告の発送日      08. 6. 2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 松嶋 秀忠 電話番号      03-3581-1101    内線      3460

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-9に共通の事項は、請求の範囲7に記載された事項と認められるが、上記共通の事項は、JP 2000-332245 A(ソニー株式会社) 2000.11.30、全文に開示されているから、新規でないことが明らかである。結果として、上記共通の事項は先行技術の域を出ないから、この共通事項は特別な技術的事項ではない。そうすると、請求の範囲1-9に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求の範囲1-9に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち、発明の数につき検討する。請求の範囲1に記載されている事項は、上記先行技術文献に記載されているので、請求の範囲1に記載された事項は、特別な技術的特徴とは認められない。よって、この国際出願の請求の範囲には、[1, 2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7, 8]、[9]に区分される7個の発明が記載されていると認められる。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1, 2

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。